

## MITTHEILUNGEN UND ABHANDLUNGEN.

*Über den Grund der scheinbaren Abweichung des mechanischen Wärme-Äquivalentes bei verschiedenen Gasen.*Von **Freiherrn Andreas v. Baumgartner.**

Unter den Gesetzen der materiellen Natur steht jenes, das in dem Princip der Äquivalenz von Wärme und Arbeit den Ausdruck findet, in erster Reihe. Dieses Princip bestimmt 1. dass Wärme in Arbeit und umgekehrt Arbeit in Wärme umgesetzt werden könne; 2. dass diese Umsetzung nach einem bestimmten, unveränderlichen, von der Beschaffenheit des Umsetzungsprocesses unabhängigen Verhältnisse vor sich gehe. Zur Ausmittlung der Ziffer dieses Verhältnisses sind zahlreiche Versuche mit nicht geringem Aufwand von Fleiss, Scharfsinn und Gelehrsamkeit angestellt worden, die gewonnenen Resultate stimmen aber doch nicht so gut zusammen, dass durch sie allein das Princip vollkommen sichergestellt würde. Wenn man aber bedenkt, welche Schwierigkeiten bei solchen Versuchen überwunden werden müssen, wie viele Umstände auf das Endergebniss Einfluss nehmen, die man weder ganz beseitigen noch mit Sicherheit in Rechnung bringen kann, wie schwer es ist zu verhüten, dass die Wärme, welche man in Arbeit umzusetzen beabsichtigt, nicht vollständig zu dieser Arbeit verbraucht werde, oder dass nur ein Theil der Arbeit, die in Wärme übergehen soll, in diese übergehe; so muss man eingestehen, dass man auf so verschiedenen Wegen einander so nahe stehende Werthe nicht finden könnte, wenn es nicht ein constantes, von der Natur des Umsetzungsprocesses unabhängiges Arbeits-Äquivalent für Wärme oder Wärme-Äquivalent für Arbeit gäbe. Für den Satz, dass es ein solches

Äquivalent geben müsse (nicht aber für den ziffermässigen Ausdruck desselben), kann man den Beweis auf philosophischem Wege führen, wie dieses bereits von anderer Seite gesehehen ist. Dieser stützt sich darauf, dass die Umsetzbarkeit von Wärme in Arbeit und umgekehrt dargethan sei, und dass man Kraft weder aus Nichts erzeugen, noch zu Nichts machen könne. Er dürfte vielleicht in folgender Form am besten einleuchten:

Man nehme zwei verschiedene Processe, die mit I und II bezeichnet werden sollen, an, mittelst deren man Arbeit in Wärme und auch umgekehrt Wärme in Arbeit verwandeln kann, und man erhalte:

a) durch den Process I aus dem Arbeitsquantum = 1 die Wärmemenge =  $\frac{1}{m}$ ;

b) durch den Process II aus dem Arbeitsquantum = 1 die Wärmemenge =  $\frac{1}{n}$ .

Daraus folgt von selbst, dass man erhalten müsse

c) durch den umgekehrten Process I von der Wärmemenge = 1 die Arbeitsgrösse =  $m$ ;

d) durch den umgekehrten Process II von der Wärmemenge = 1 die Arbeitsgrösse =  $n$ .

Verbindet man nun den umgekehrten Process II mit dem directen Process I, so erlangt man

e) mittelst (a) von der Arbeit = 1 die Wärmemenge =  $\frac{1}{m}$ ;

f) mittelst (d) von der Wärme = 1 die Arbeit =  $n$ , mithin mittelst beider Processe:

g) von der Arbeit = 1 die Arbeit =  $\frac{n}{m}$ .

Dieses Ergebniss ist aber nur dann mit der Beharrlichkeit der Naturkräfte vereinbarlich, wenn  $\frac{n}{m} = 1$ , also  $m = n$ , somit das Äquivalent constant und von dem Umsetzungsprocesse unabhängig ist. Für  $n > m$  hätte man Arbeit aus Nichts erhalten, für  $n < m$  wäre Arbeit vernichtet worden.

Das Princip der Äquivalenz von Wärme und Arbeit findet überdies noch eine wichtige Stütze darin, dass es, auf zahlreiche verwickelte und sonst völlig isolirt stehende Erscheinungen angewendet, zu Resultaten führt, die mit den aus der Erfahrung gewonnenen so genau übereinstimmen, als dieses nur immer erwartet werden kann.

Die Grösse der Wärmeentwicklung beim Zusammendrücken eines Gases oder die Erkaltung beim Ausdehnen eines solchen, der Gang der Spannung, wenn sich Temperatur und Druck zugleich ändern, die Wärmeentwicklung aus einer einem Drucke unterworfenen tropfbar-flüssigen Flüssigkeit, die Änderung des Gefrierpunktes einer Flüssigkeit in Folge eines darauf lastenden Druckes, die Wirkung der Zusammendrückung oder Ausdehnung des gesättigten Wasserdampfes in Bezug auf seinen Sättigungszustand etc., sind Erscheinungen dieser Art, die mittelst des genannten Äquivalenzprincipes ihre Erklärung sogar dem Masse nach finden.

Unter solchen Umständen sollte man auch erwarten können, dass man für das Wärmeäquivalent durch das Mittel der Erwärmung verschiedener Gase auch genügend übereinstimmende Zahlen finden werde, um so mehr, als man zur Bestimmung dieser Grösse nicht erst mühsame und schwierige Versuche anzustellen braucht, sondern sie unmittelbar aus einer Verbindung von Grössen ableiten kann, die zu anderen Zwecken, und zwar jede für sich besonders, höchst sorgfältig bestimmt worden sind. Diese Erwartung wird aber durch den Erfolg bitter getäuscht, indem man für verschiedene Gase Resultate erhält, die stärker von einander abweichen, als selbst jene, welche durch andere Umsetzungsprocesse mittelst sehr complicirter Versuche bestimmt worden sind. Die Formel, nach welcher das mechanische Wärme-Äquivalent  $A$  für Gase berechnet wird, ist bekanntlich folgende:

$$A = \frac{p \alpha}{s} \left( \frac{1}{c' - c} \right)$$

oder auch

$$A = \frac{p \alpha}{s} \cdot \frac{k}{(k-1) c'}$$

Es bedeutet aber  $p$  den der Spannung des Gases entgegenwirkenden und ihr gleichen Druck auf die Einheit der Oberfläche,  $\alpha$  den Ausdehnungscoefficienten bei der Erwärmung von  $0^\circ$  auf  $1^\circ \text{C.}$ ,  $s$  das specifische Gewicht des Gases,  $c'$  die specifische Wärme desselben bei constantem Druck,  $c$  dieselbe bei constantem Volumen,  $k = \frac{c'}{c}$ .

Die Grössen sind nur für eine mässige Anzahl Gase mit der nöthigen Schärfe bestimmt und es lässt sich daher auch nur für diese der Werth von  $A$  mit solcher Verlässlichkeit ableiten, dass

man aus dem Endergebniss weitere Schlüsse ziehen kann. Die folgende Tabelle enthält diese Werthe für die in der ersten Spalte angeführten Gase. Sie sind bis auf die Grösse  $k$ , von deren Ermittlung besonders die Rede sein wird, nach den genauesten Bestimmungen angesetzt, die überwiegende Mehrzahl rührt von Regnault her und nur in Ermanglung von Zahlen, die diesem Gelehrten die Ermittlung verdanken, sind andere Quellen benützt worden.

Name des Gases	$\alpha$	$s$	$e'$	$k$
Atmosphärische Luft.	0·003665	1·2932	0·2377	1·4096
Wasserstoffgas . . . . .	0·0036612	0·0896	3·4046	1·4104
Stickgas . . . . .	0·003668	1·2561	0·2440	1·4096
Kohlenoxydgas . . . . .	0·0036688	1·2510	0·2479	1·4090
Kohlensäuregas. . . . .	0·0037099	1·9774	0·2164	1·2791
Stickoxydulgas . . . . .	0·0037195	1·9747	0·2238	1·2700
Cyanganas. . . . .	0·0038767	2·3355	0·4057	1·2062
Schwefligsaures Gas.	0·0039028	2·8683	0·4507	1·2624

Die Werthe von  $k$  sind zwar auf dem längst betretenen Wege der Schallfortpflanzung gewonnen, weichen aber von der bisherigen Annahme etwas ab und bedürfen darum der Rechtfertigung. Wird die theoretische Geschwindigkeit des Schalles in einem Gas durch  $u$ , die wirkliche durch  $v$  ausgedrückt, so erhält man  $k$  durch die Gleichung  $k = \frac{v^2}{u^2}$ . Der Werth von  $u$  für atmosphärische Luft nach der Newton'schen Formel ist = 279<sup>m</sup>95, wenn man die Dichte des Quecksilbers zur Luft nach Regnault's Bestimmung mit 10513·5 annimmt. Mittelst des früher gebrauchten Dichteverhältnisses 10466·8 hat man 279<sup>m</sup>29 gefunden. Für die übrigen in der Tabelle angeführten Gase gibt bekanntlich die Formel  $\frac{279^m 95}{\sqrt{d}}$ , wo  $d$  die Dichte gegen die der atmosphärischen Luft bezeichnet, den entsprechenden Werth von  $u$ . Die Grösse  $v$  ist so angenommen, wie sie sich aus den neuesten Schallversuchen von Bravais und Martins (Pogg. Ann. 66, 351) mittelst des Ausdehnungscoefficienten 0·003665 auf 0° Cels. und nach den Psychrometer anzeigen auf trockene Luft reducirt, ergeben hat, nämlich  $v = 332^m 35$ . Hätte man die Schallgeschwindigkeit angenommen, wie sie Moll und Beck auf einer zwar längeren Versuchslinie, jedoch mit einem minder vollkommenen Zeitmesser gefunden haben, so würde man bei Beschränkung auf

jene Versuche, wo die Schüsse jeder Station auf der Gegenstation vernommen wurden, für die Temperatur  $0^\circ$  und den Zustand vollkommener Trockenheit die Zahl  $332^m25$  erhalten. Für unsern Zweck führen beide Zahlen zu demselben Resultate. Die Werthe von  $v$  für die übrigen Gase sind nach Masson's Angaben (Ann. de Chim. 1838, tom. 53, 257) unter der Voraussetzung berechnet, dass die Schallgeschwindigkeit in der Luft nicht wie sie dieser Gelehrte annimmt,  $333^m$ , sondern nur  $332^m35$  beträgt. Die auf solche Weise gefundenen Werthe von  $k$  sind für die vier ersten Gase der vorhergehenden Tabelle so nahe übereinstimmend, dass man die Abweichungen als von unvermeidlichen Beobachtungsfehlern bei der Bestimmung der Grössen  $\alpha$ ,  $s$  und  $v$  ansehen und für alle diese Gase, die zur Classe der permanenten gehören,  $k = 1.41$  setzen kann. Für die folgenden Gase, die zu den condensirbaren gehören, erhält  $k$  einen kleineren Werth, der überdies nach der Natur des Gases wechselt. Es liegt demnach die Beständigkeit von  $k$  bei den ersteren Gasen nicht, wie Dulong annehmen zu müssen glaubte, in der chemischen Einfachheit dieser Gase, da Kohlenoxydgas zu den zusammengesetzten gehört. Wird nun aus diesen Prämissen der Werth von  $A$  nach den einzelnen Gasen berechnet, so erhält man:

1.	Für atmosphärische Luft	$A = 423.79$
2.	„ Wasserstoffgas . . .	426.49
3.	„ Stickgas . . . . .	424.99
4.	„ Kohlenoxydgas . . .	420.30
5.	„ Kohlensäuregas . . .	410.74
6.	„ Stickoxydulgas . . .	408.89
7.	„ Cyangas . . . . .	249.66
8.	„ schwefligsaures Gas	150.05.

Während die Gase 1—4 Werthe von  $A$  geben, die einander sehr nahe stehen und deren Mittel  $= 423.89$  mit dem gegenwärtig von der überwiegenden Mehrzahl der Physiker angenommenen Werthe, nämlich  $423.55$  fast ganz zusammenfällt, gehen die Zahlen für die übrigen Gase 5—8 tief unter jenes Mittel herab und der kleinste Werth steht sogar weit unter der Hälfte desselben. So bedeutend und in der Ordnung der Aufeinanderfolge der Gase immer grösser werdende Abweichungen können nicht von einer Ungenauigkeit der Elemente, welche die Formel für das mechanische Wärme-Äquivalent involviren, abgeleitet werden. Es wäre wohl auch zu voreilig, sie als einen Beweis anzusehen, dass es überhaupt ein constantes Arbeits-

Äquivalent für die Wärmeeinheit nicht gebe, um so mehr, als eine nähere Betrachtung des Ausdruckes, nach welchem die Berechnung von  $A$  vorgenommen wird, den wahren Grund für einen veränderten Werth der Grösse, die man als Wärme-Äquivalent bei Gasen ansieht, erkennen lässt. Es ist nämlich offenbar  $\frac{p\alpha}{s}$  die Arbeitsgrösse, welche eine Gewichtseinheit des betreffenden Gases verrichtet, wenn es unter constantem Druck von  $0^\circ$  bis  $1^\circ$  C. erwärmt wird,  $c' - c$  aber die Wärmemenge, welche dem Gase von Aussen zugeführt wird, nach Abzug desjenigen Theils, welcher die Erwärmung von  $0^\circ$  auf  $1^\circ$  C. bewirkt. Dieser Wärmerest wird aber nur dann vollständig zu äusserer Arbeit verwendet, wenn das Gas ein solches ist, bei dem innere Arbeit gar nicht vorkommt, bei dessen Ausdehnung daher weder eine Cohäsivkraft der Molecule noch ein anderes inneres Hinderniss, wie z. B. Reibung der Molecule an einander, überwunden werden muss. Dieser Bedingung scheinen aber nur die permanenten Gase wenigstens in grosser Annäherung zu entsprechen. Die übrigen, in der Tabelle enthaltenen gehören zu den condensirbaren, und bei diesen hat man bisher immer einen nicht vollkommenen Gaszustand angenommen. Es kann daher auch nicht befremden, dass ihre Molecule noch einer Einwirkung der Molecularanziehung unterliegen. Übrigens folgen diese Gase in der Tabelle nach der Ordnung ihrer Condensirbarkeit, von dem am schwersten condensirbaren angefangen, aufeinander und die für  $A$  gefundenen Werthe werden in derselben Aufeinanderfolge immer kleiner. Was die Rangordnung bezüglich der Condensirbarkeit betrifft, so sind die Angaben verschiedener Autoren nicht vollständig mit einander übereinstimmend. Ich habe mich an jene gehalten, wo der zur Condensirung nöthige Druck für dieselbe Temperatur gilt. Sie sind aus Regnault's Chemie entnommen. Für schwefligsaures Gas fand ich nur den zur Liquefaction erforderlichen Druck für  $15^\circ$  C. angegeben. Die zur Condensation nöthigen Druckgrössen sind folgende:

Kohlensäuregas bei $0^\circ$ C.	36	Atmosphären
Stickoxydulgas „ „	30	„
Cyangan „ „	2.37	„
Schwefligsaures Gas bei $15^\circ$ C.	2	„

Es dürfte somit keinem Zweifel unterliegen, dass die Werthe von  $A$  für condensirbare Gase darum kleiner sind, als für nicht

condensirbare, weil bei ersteren ein Theil der zugeführten Wärme auch zu innerer Arbeit verbraucht wird. Es stellen daher diese Werthe nicht die Grösse der äusseren Arbeit vor, welche einer Wärmeeinheit entspricht, sondern nur die eines für verschiedene Gase veränderlichen Theiles dieser Einheit.

Wenn nun die grossen Abweichungen in den Werthen von  $A$  bei condensirbaren Gasen von innerer Arbeit der Wärme herrühren, so drängt sich von selbst die Frage auf, ob nicht etwa auch die geringeren Differenzen im Wärme-Äquivalent für verschiedene nicht condensirbare Gase von einem gewissen Wärmearaufwande zur Gewaltigung der auch hier nicht ganz fehlenden inneren Arbeit herrühren. Darauf scheint der Umstand hinzudeuten, dass sich gerade für das Wasserstoffgas, welches man von jeher als das vollkommenste Gas angesehen hat, und wo innere Arbeit gar nicht oder doch im geringsten Betrage vorkommt, das Wärme-Äquivalent in der grössten Ziffer ergibt. Es bestehen aber noch andere Gründe, welche dieser Ansicht günstig sind. Einen solchen liefern die Versuche von Joule und W. Thomson über den Wärmeeffect von ausdehnensamen Flüssigkeiten in Bewegung (Phil. trans. 1853, P. III, und 1854, P. II). Es wurden Wasserstoffgas, atmosphärische Luft und Kohlensäuregas durch enge Öffnungen gepresst. In den engen Canälen wurde lebendige Kraft verbraucht, nach dem Durchgange durch dieselben erfolgte eine Ausdehnung, die mit Erkaltung verbunden sein musste. Bei vollkommenen Gasen hätten sich Erwärmung und Erkaltung vollständig compensiren müssen. Es ward aber jedesmal an dem Gas, welches den Weg durch die engen Canäle gemacht hatte, eine Abkühlung beobachtet und zwar bei jedem der drei Versuchsgase in einem anderen Betrage. Daraus folgt, dass die Ausdehnung mehr Wärme in Anspruch nimmt, als sich in Folge der Vernichtung lebendiger Kraft in den engen Öffnungen entwickelt oder was dasselbe ist, dass sich beim Comprimiren der Versuchsgase mehr Wärme entwickelt als verbraucht wird, um die zum Comprimiren nöthige Kraft zu gewinnen, dass aber dieser Überschuss sich nach der Natur des Gases richtet. Bei einer Zusammendrückung von 1 auf 4.7 Atmosphären Druck und einer Temperatur von  $10^{\circ}$  C. ergab er sich für Wasserstoffgas  $= \frac{1}{630}$ , für atmosphärische Luft  $= \frac{1}{174}$ , für Kohlensäuregas  $= \frac{1}{32}$ , die zur Arbeitgewinnung nöthige Wärme  $= 1$  gesetzt.

Man sieht daraus, dass von den drei dem Versuche unterworfenen Gasen Wasserstoffgas dem vollkommenen Gaszustande sehr nahe stehe, dass atmosphärische Luft nicht unbedeutend, Kohlensäuregas endlich sogar weit von demselben entfernt stehe und schon der Natur überhitzten Dampfes nahe komme. Wenn man daher auch beim Wasserstoffgas von innerer Arbeit ganz absieht und das mechanische Wärme-Äquivalent mit  $426 \cdot 49$  als den wahren Ausdruck dieser Grösse ansieht, so dürfte dieses bei atmosphärischer Luft, ungeachtet sie zu den nicht condensirbaren Gasen gehört, nicht mehr der Fall sein, indem den eben erwähnten Versuchen gemäss die innere Arbeit schon eine beträchtliche Grösse erlangt hat. Nimmt man auf Grundlage dieser Versuche an, dass von der diesem Gas zugeführten Wärme nach Abzug des zur Temperaturerhöhung erforderlichen Theils (von der Wärmemenge  $e' - c$ )  $\frac{1}{174}^m$  zu innerer Arbeit verbraucht wird; so ergibt sich als Äquivalent der Wärmeinheit

$$423 \cdot 79 \times \frac{174}{173} = 426 \cdot 24,$$

also eine Zahl, welche der für Wasserstoffgas gefundenen fast gleich ist. In gleicher Weise findet man den corrigirten Werth des Wärme-Äquivalentes für Kohlensäuregas gleich

$$410 \cdot 74 \times \frac{33}{32} = 423 \cdot 58.$$

Im engsten Zusammenhange mit den erwähnten Versuchen von Joule und Thomson steht das Verhalten der Gase dem Mariotte'schen und Gay-Lussac'schen Gesetze gegenüber, wie es Regnault's Versuche dargethan haben. Dieser grosse Experimentator hat atmosphärische Luft, Wasserstoffgas, Kohlensäuregas und Stickgas durch verstärkten Druck auf  $\frac{1}{5}$ ,  $\frac{1}{10}$ ,  $\frac{1}{15}$  und  $\frac{1}{20}$  des ursprünglichen Volumen gebracht und die Volume mit den ihnen entsprechenden Druckkräften verglichen. Es ergab sich, dass keines dieser Gase dem Mariotte'schen Gesetze vollkommen nachkomme, dass aber die Abweichung der Grösse und dem Sinne nach bei verschiedenen Gasen verschieden sei. Wasserstoffgas wurde weniger als im Verhältnisse des Druckes comprimirt, die übrigen Gase erfuhren aber eine grössere Compression als im Verhältnisse des Druckes, und zwar Kohlensäuregas in grösserem Masse als atmosphärische Luft (Stickgas wollen wir bei Seite lassen, da es auch bei dem Versuche von Joule

und Thomson ausgelassen war). Die Abweichung vom Mariotte'schen Gesetz wächst bei allen Versuchsgasen mit dem Drucke, jedoch beim Wasserstoffgas in geringerer Masse als bei atmosphärischer Luft, und bei dieser im geringeren als bei Kohlensäuregas. Dieses Verhalten deutet offenbar dahin, dass, während die Molecule des Wasserstoffgases gänzlich frei sind von jeder Adhäsionskraft, oder einer solchen doch nur in kaum merklichem Grade unterliegen, jene der atmosphärischen Luft, und in noch höherem Grade die des Kohlensäuregases in ihrer Elasticität durch eine solche Kraft beschränkt werden, die ihre Wirksamkeit desto stärker äussert, je näher die Molecule einander gebracht werden.

Bezüglich des Gay-Lussac'schen Gesetzes hat Regnault gefunden, dass der Ausdehnungscoefficient der Versuchsgase mit der Dichte derselben wachse, jedoch beim Wasserstoffgase minder rasch als bei der atmosphärischen Luft, und bei dieser wieder langsamer als beim Kohlensäuregas. Daraus lässt sich folgern, dass bei diesen Gasen nicht der ganze Betrag der ihnen zugeführten Wärme, welcher erübrigt, wenn man den zur Erhitzung verwendeten Theil abgezogen hat, zur Vergrösserung des Volums, also zur äusseren Arbeit verbraucht werde, sondern dass dieses nur mit einem Theil derselben geschehe, der beim Wasserstoffgas dem Ganzen näher steht als bei atmosphärischer Luft, und bei dieser wieder näher als bei Kohlensäuregas.

Aus den Regnault'schen Versuchsergebnissen mit atmosphärischer Luft und einer damit in Verbindung stehenden Arbeit von Rankine (Transact. of the roy. soc. of Edinburgh, t. 20. p. 561) über den absoluten Nullpunkt der Wärme kann man auch ermitteln, welcher Theil des bei atmosphärischer Luft der Arbeit gewidmeten Wärmebetrages auf äussere Arbeit entfällt und dadurch das nach der gewöhnlichen, vollkommenen Gaszustand der Luft voraussetzenden Formel berechnete Wärme-Äquivalent corrigiren. Es ist nämlich klar, dass ein unvollkommenes Gas dem Zustande der Vollkommenheit immer näher komme, je weiter seine Molecule aus einander rücken, d. h. je mehr es verdünnt wird. Bei einer Verdünnung, die so weit geht, dass man das Gas als ein von der Einwirkung der molecularen Anziehung freies betrachten kann, findet nun Rankine den Ausdehnungscoefficienten gleich  $0.00364166$ , während dieser bei der gewöhnlichen Dichte gleich  $0.003665$  ist. Der absolute Nullpunkt der Wärme fällt also

beim vollkommenen Gase auf  $\frac{1}{0.00364166} = 274^{\circ}6$  C. unter dem Eispunkt, während ihn der gewöhnliche Ausdehnungscoefficient auf  $= 272^{\circ}85$ , also um  $1^{\circ}75$  über jenen versetzt. Die höhere Lage des letzteren ist die Wirkung der anziehenden Molecularkraft, welche macht, dass die Elasticität des Gases bei verminderter Temperatur rascher abnimmt. Es wird daher von der Arbeitskraft der dem unvollkommenen Gase bei  $0^{\circ}$  C. zugeführten Wärme nur  $\frac{272.85}{274.6}$  zu äusserer Arbeit verwendet und diesem Bruchtheil der Wärmeeinheit entspricht sonach das Wärme-Äquivalent  $423.79$ . Der corrigirte Werth wird daher

$$423.79 \times \frac{274.6}{272.85} = 426.52.$$

Für Kohlensäuregas findet Rankine den absoluten Nullpunkt der Wärme ebenfalls dem Grade  $- 274^{\circ}6$  entsprechend, während ihn der Ausdehnungscoefficient dieses Gases bei gewöhnlicher Dichte, also im unvollkommenen Gaszustande auf  $\frac{1}{0.0037099} = 269^{\circ}55$  unter  $0^{\circ}$  C. also um  $5^{\circ}05$  höher stellt. Das corrigirte Wärme-Äquivalent entfällt diesernach mit  $418.38$ , also nicht unbedeutend unter jenem des Wasserstoffgases, woran wohl die nicht ganz sicher ermittelten Werthe der Rechnungselemente Schuld sein mögen.

Da nun streng genommen erst reines Wasserstoffgas ein vollkommenes Gas ist, die übrigen wenn auch als permanent angesehenen Gase sogar nicht unbedeutend von der Vollkommenheit des Gaszustandes abweichen; so sind alle gasförmigen Körper eigentlich überhitzte Dämpfe von tropfbaren Flüssigkeiten, deren Siedpunkt wohl bei manchem derselben weit ausserhalb der durch die heutige Experimentirkunst erreichbaren Grenze liegt. Für die gewöhnlichen Vorkommnisse in der Natur kann man die Gase, welche selbst durch die den Physikern heut zu Tage zu Gebote stehenden bedeutenden Mittel nicht tropfbar dargestellt werden, immerhin noch als vollkommene Gase behandeln, da sie in der That noch so viel Eigenthümliches an sich haben, dass es gerechtfertiget erscheint, sie als eine besondere Classe von Körpern zu behandeln. Sie weichen wenn auch nur innerhalb enger Grenzen vom Mariotte'schen und Gay-Lussac'schen Gesetz so wenig ab, dass man sie als von diesen Gesetzen beherrscht ansehen kann, das Verhältniss der specifischen Wärme bei constantem Druck und constantem Volum ist für alle sehr nahe dasselbe,

ihre innere Arbeit ist selbst bei gewöhnlicher Dichte von unbedeutendem Belange und gegen äussere Arbeit verschwindend klein, so dass das mit Vernachlässigung dieser Grösse gefundene Wärme-Äquivalent für alle nahe denselben Werth erhält. Ebenso kommen den condensirbaren Gasen mehrere charakteristische Eigenschaften zu. Sie weichen vom Mariotte'schen und Gay-Lussac'schen Gesetze schon bei geringen Dichten und innerhalb wenig verschiedener Temperaturen merklich ab, und zwar um so mehr, je leichter sie tropfbar werden, das Verhältniss der specifischen Wärme bei constantem Druck und constantem Volum variirt von einem Gas zum andern und steht überhaupt der Einheit näher als bei permanenten Gasen, die bei der Erwärmung um  $1^{\circ}$  C. vom Gase verrichtete äussere Arbeit (die Grösse  $p \frac{\alpha}{s}$ ) ist kleiner als bei den Gasen der vorhergehenden Classe und zwar desto kleiner, je condensirbarer das Gas ist, die innere Arbeit hingegen desto grösser und überhaupt im Vergleich der äussern beträchtlich, und kann letztere sogar übertreffen. Eben darum gibt für solche Gase die Anfangs angeführte Formel das mechanische Wärme-Äquivalent nach Massgabe der Condensirbarkeit zu klein an. Doch stehen die beiden Classen nicht völlig von einander getrennt, sondern gehen in einander über.

Wenn es auch jetzt schon wahrscheinlich ist, dass der Werth des mechanischen Wärme-Äquivalentes in der Grösse, wie er bisher auf Grundlage der verlässlichsten Bestimmungen (mit  $423\cdot55$ ) angenommen wird, unter der Wahrheit stehe und vielmehr auf  $426\cdot5$  erhöht werden soll; so dürfte es doch vor der Hand räthlich erscheinen, diesen Gegenstand erst noch von mehreren Seiten eindringlich zu prüfen und die Berechnung auf eine grössere Anzahl Gase auszu dehnen, bis zur vollkommenen Sicherstellung der wahren Grösse des Wärme-Äquivalentes die bisher übliche Zahl auch noch weiter beizubehalten, um seiner Zeit eine etwa als nothwendig befundene Umrechnung der zahlreichen Fälle, bei denen der numerische Werth dieser Grösse eine Rolle spielt, leichter und nach derselben Correction vornehmen zu können.